

*See English Equivalent*  
*US 5424470*

## METHOD OF HYDROSILYLATION BY USING UNSATURATED KETONE AS ACCELERATOR

**Publication number:** JP8208838

**Publication date:** 1996-08-13

**Inventor:** HAWAADO MAABIN BANKU; GEIRII TOOMASU  
DETSUKAA

**Applicant:** DOW CORNING

**Classification:**

- **international:** C07F7/08; C07F7/14; C07F7/00; (IPC1-7): C08G77/06;  
C08G77/20

- **european:** C07F7/08C14B4; C07F7/14

**Application number:** JP19950280837 19951027

**Priority number(s):** US19940329819 19941027

**Also published as:**



EP0709390 (A1)

US5424470 (A1)

EP0709390 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP8208838

Abstract of corresponding document: **EP0709390**

Hydrosilation comprises contacting reactants a silicon hydride of formula (I)  $(R_1)_a(H)_bSiCl_{(4-a-b)}$  where  $R_1$  is 1-12C alkyl, 4-12C cycloalkyl or aryl;  $a = 0-3$ ;  $b = 1-3$ ; and  $a+b = 1-4$ ; and (B) an unsatd. reactant chosen from; (i) opt.substd. unsatd. organic cpds.; (ii) Si cpds. having opt. substd. unsatd. substituents; (iii) mixts. of (i) and (ii), in the presence of a Pt cpd. or Pt complex and an unsatd. ketone accelerator of formula (II)  $R_2CO(CH_2)_nCH=CR_3R_4$  or (III). In the formulae,  $R_2$  is 1-12C alkyl;  $R_3 = H$  or 1-4C alkyl;  $R_4$  is H or 1-12C non-aryl monovalent hydrocarbon;  $n = 0-4$ ; and  $m = 1-17$ .

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208838

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 77/06  
77/20

識別記号

NUG

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-280837

(22) 出願日 平成7年(1995)10月27日

(31) 優先権主張番号 3 2 9 8 1 9

(32) 優先日 1994年10月27日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション  
DOW CORNING CORPORA  
TION  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド  
(番地なし)

(72) 発明者 ハワード マービン バンク  
アメリカ合衆国, ミシガン, フリーラン  
ド, テンス ストリート 334

(72) 発明者 ゲイリー トーマス デッカー  
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン  
ド, シャロン 3308

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

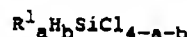
(54) 【発明の名称】 促進剤として不飽和ケトンを用いたヒドロシリル化法

(57) 【要約】

【課題】 従来ヒドロシリル化反応で問題であった触媒の失活、有機化合物の内部不飽和結合をヒドロシリル化することが難しいといった問題を解決するヒドロシリル化法を提供する。

【解決手段】 (A) 式:

【化1】



で表される水素化ケイ素と、(B) 不飽和有機化合物又は不飽和置換基を含むケイ素化合物を、白金化合物又は白金錯体から選択された触媒と、

【化2】



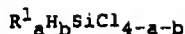
で表される不飽和ケトンから選択された促進剤の存在中で接触させる。好ましくは、水素化ケイ素を過剰の化学量論比にして行う。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 式:

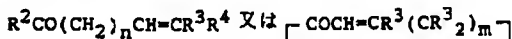
【化1】



で表される水素化ケイ素 (各々の  $R^1$  は1~12の炭素原子を含むアルキル、4~12の炭素原子を含むシクロアルキル、及びアリールからなる群より独立して選択され、 $a=0\sim3$ 、 $b=1\sim3$ 、 $a+b=1\sim4$ ) と、

(B) (i) 置換不飽和有機化合物、未置換不飽和有機化合物、又はそれらの混合物、(ii) 置換又は未置換の不飽和置換基を含むケイ素化合物、及び(iii) (i) と(ii) の混合物、からなる群より選択された不飽和反応体を、白金化合物又は白金錯体から選択された触媒と、

【化2】



で表される不飽和ケトンから選択された促進剤 ( $R^2$  は1~12の炭素原子を含むアルキルから選択され、各々の  $R^3$  は水素原子、又は1~4の炭素原子を含むアルキルから独立して選択され、 $R^4$  は水素原子、又は1~12の炭素原子を含む非アリール系の1価の炭化水素基から選択され、 $n=0\sim4$ 、 $m=1\sim17$ ) の存在中で接触させることを含むヒドロシリル化方法。

【請求項2】 水素化ケイ素を過剰の化学量論比にして行う請求項1に記載の方法。

【請求項3】 水素化ケイ素と不飽和反応体の接触の際に、酸素の存在をさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項4】 酸素を不活性ガスと混合し、酸素と不活性ガスの混合重量を基準に0.1~40重量%の酸素濃度で酸素を反応系に導入する請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、白金触媒と不飽和ケトン促進剤の存在中で水素化ケイ素が不飽和反応体と反応するヒドロシリル化プロセスである。このような促進剤は、例えばシクロペンテンやシクロヘキセンのように不飽和が化合物構造の内部位置にある不飽和反応体のヒドロシリル化に特に有用である。これらの促進剤は、白金触媒の酸素活性がない場合に有効であり、白金触媒の酸素活性と非常に相関がある。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 触媒の存在中で水素化ケイ素含有化合物と不飽和有機化合物を反応させることによって有機ケイ素化合物を調製することは当該技術で公知である。この反応は一般にヒドロシリル化と称される。典型的にこの触媒は担体上の白金金属、概して溶媒中の白金化合物、又は白金錯体である。

【0003】 米国特許第2823218号明細書において、塩化白金酸の存在中で、 $Si-H$ と、多重結合で結合された脂肪族炭素原子含有化合物とを反応させること

2

による有機ケイ素化合物の調製が教示されている。米国特許第3220972号明細書も同様なプロセスを開示しているが、触媒が塩化白金酸の反応生成物である。従来技術で知られるヒドロシリル化反応の主な問題の1つは、反応の完了前の触媒の失活である。触媒再活性化の1つの方法は、反応混合物を酸素に暴露することであった。例えば、米国特許第4578497号明細書は、アルキルシランをヒドロシリル化に使用する酸素化反応触媒の使用をクレームしている。欧州特許出願第0533170号公開明細書は、反応混合物中に存在する白金に対する酸素の溶液濃度を調節することによるヒドロシリル化反応混合物の調節方法を開示している。

【0004】 白金触媒の失活問題の他に、従来技術で教示されるヒドロシリル化プロセスは有機化合物の内部不飽和結合をヒドロシリル化するにおいて特に非効果的である。本発明者らは、不飽和ケトンが白金触媒ヒドロシリル化プロセスの促進剤として作用できることを予想外に見出した。また、不飽和ケトン促進剤は、酸素が存在する又は存在しない中でプロセスの収率を改良する。これらは、有機化合物の内部不飽和結合のヒドロシリル化を促進するに特に有効である。

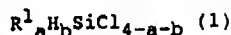
【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】 本発明は、

(A) 式:

【0006】

【化3】

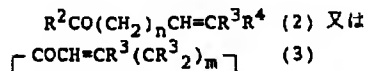


【0007】 で表される水素化ケイ素 (各々の  $R^1$  は1~12の炭素原子を含むアルキル、4~12の炭素原子を含むシクロアルキル、及びアリールからなる群より独立して選択され、 $a=0\sim3$ 、 $b=1\sim3$ 、 $a+b=1\sim4$ ) と

(B) (i) 置換と未置換の不飽和有機化合物、(ii) 置換又は未置換の不飽和有機置換基を含むケイ素化合物、及び(iii) (i) と(ii) の混合物、からなる群より選択された不飽和反応体を、白金化合物又は白金錯体から選択された触媒と、

【0008】

【化4】



【0009】 で表される不飽和ケトンから選択された促進剤 ( $R^2$  は1~12の炭素原子を含むアルキルから選択され、各々の  $R^3$  は水素原子、又は1~4の炭素原子を含むアルキルから独立して選択され、 $R^4$  は水素原子、又は1~12の炭素原子を含む非アリール系の1価の炭化水素基から選択され、 $n=0\sim4$ 、 $m=1\sim17$ ) の存在中で接触させることを含むヒドロシリル化プ

ロセスである。

【0010】水素化ケイ素と不飽和反応体との接触は、ヒドロシリル化プロセスを行うための標準的な型式の反応器中で行われる。この接触と反応は連続、半連続、又はバッチ反応で行われることができる。本発明のプロセスに有用な水素化ケイ素は式(1)で表され、ここで各々の $R^1$ は1~12の炭素原子を含むアルキル、4~12の炭素原子を含むシクロアルキル、及びアリールからなる群より独立して選択され、 $a=0\sim3$ 、 $b=1\sim3$ 、 $a+b=1\sim4$ である。 $R^1$ は、前記のように置換又は未置換のアルキル、シクロアルキル、又はアリールであることができる。

【0011】式(1)において、各々の $R^1$ は1~6の炭素原子を含むアルキルから独立して選択されることが好ましい。さらに好ましくは、 $R^1$ がメチルである。本発明のプロセスで有用な式(1)で表される水素化ケイ素の例には、トリメチルシラン、ジメチルシラン、トリエチルシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、シクロペンチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、及び(3,3-トリフルオロプロピル)-ジクロロシランがある。式(1)で表される好ましい水素化ケイ素の例はメチルジクロロシランとジクロロシランである。

【0012】水素化ケイ素は、(i)置換と未置換の不飽和有機化合物、(ii)置換と未置換の不飽和有機置換基を含むケイ素化合物、及び(iii)(i)と(ii)の混合物、からなる群より選択された不飽和反応体と接触する。本発明において、用語「不飽和」は少なくとも1つの炭素炭素二重結合を含む化合物を意味する。本発明のプロセスに有用な不飽和反応体のより具体的な例には、少なくとも4つの炭素原子を含む未置換シクロアルケン化合物、少なくとも4つの炭素原子を含む置換シクロアルケン化合物、2~30の炭素原子を含む線状アルケン化合物、4~30の炭素原子を含む枝分かれアルケン化合物、及びこれらの任意の2種以上の混合物がある。

【0013】本発明のプロセスに有用な置換と未置換シクロアルケン化合物は、環の中に1以上の不飽和炭素炭素結合を含む化合物である。未置換シクロアルケン化合物は、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロペンタジエン、1,3-シクロペンタジエン、及び1,3,5-シクロヘプタトリエンである。本発明で有用な置換不飽和化合物は3-メチルシクロペンテン、3-クロロシクロブテン、4-フェニルシクロヘキセン、及び3-メチルシクロペンタジエンである。好ましいシクロアルケン化合物はシクロヘキセンとシクロペンテンであり、シクロヘキセンが最も好ましい。

【0014】この他の本発明のプロセスで有用な不飽和有機化合物は、線状又は枝分かれアルケニル化合物であ

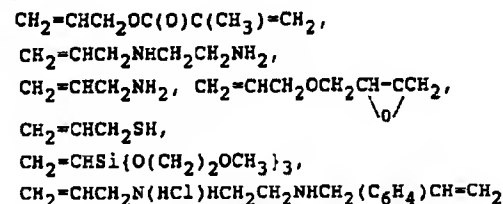
り、例えば1-ヘキセンや1,5-ヘキサジエンのような末端不飽和を有する化合物、トランス-2-ヘキセンのような内部不飽和を有する化合物、及びスチレンや $\alpha$ -メチルスチレンのような不飽和アリール含有化合物である。また、不飽和反応体はハロゲン、酸の形態の酸素、無水物、アルコール、エステル、エーテル、及び窒素を含むこともできる。これらの不飽和有機化合物の2種以上を本発明のプロセスで使用することもできる。

【0015】ハロゲンを含む不飽和有機化合物には、塩化ビニル、塩化アリル、臭化アリル、沃化アリル、塩化メタリル、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロブレン、塩化ビニリデン、及びジクロロスチレンがある。酸素を含む適切な不飽和有機化合物には、アリルエーテルやビニルエーテルのようなエーテル、アリルアルコール(ビニルカルビノール)、メチルビニルカルビノール、エチニルジメチルカルビノールのようなアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノレン酸のような酸、ビニルアセテート、アリルアセテート、ブチルアセテート、アリルステアレート、メチルアクリレート、エチルクロトネート、ジアリルスクシネート、ジアリルフタレートのようなエステルがある。また、適切な窒素含有不飽和有機化合物にはインジゴ、インドール、アクリロニトリル、アリルシアン化物がある。

【0016】本発明の不飽和有機化合物の定義に含まれる特別な化合物には、

【0017】

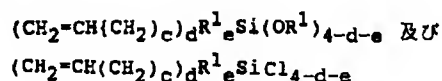
【化5】



【0018】のような有機官能性部分で置換された化合物、及びこの他の類似の化合物がある。また、不飽和有機化合物には、式

【0019】

【化6】



【0020】( $R^1$ は前記と同じ、 $c=0\sim12$ 、 $d=1\sim3$ 、 $e=0\sim2$ 、 $e+d=1\sim3$ )で表される置換又は未置換の有機置換基を含むケイ素化合物がある。水素化ケイ素と不飽和反応体の接触の前に、不飽和反応体を処理又は高純度化することが好ましいことがある。有用な方法としては不飽和有機化合物を処理又は高純度化するために当該技術で公知の方法があり、蒸留、アルミ

ナモレキュラーシーブのような吸収剤を用いた処理がある。

【0021】本発明のプロセスで使用される水素化ケイ素と不飽和反応体の相対的な量は、広範囲な制限の中で変わることができる。1つのケイ素結合水素原子につき1つの不飽和炭素炭素結合が化学量論であるが、本発明のプロセスを化学量論より下の条件で行うことに特別な要求はない。水素化ケイ素が化学量論の0.1~10%過剰で行うことが好ましい。

【0022】水素化ケイ素と不飽和反応体は、白金化合物又は白金錯体から選択された触媒の存在中で接触される。本発明においては、水素化ケイ素と不飽和有機化合物の不飽和炭素炭素結合との反応をもたらす任意の白金含有物質が有用である。有用な白金触媒の例は米国特許第4578497号明細書、同3220972号明細書、同2823218号明細書に開示されている。

【0023】触媒は、例えば塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、Karstedt触媒（即ち、塩化白金酸とsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）-白金(II)、シス-ジクロロ-ビス（アセトニトリル）白金(II)、ジカルボニルジクロロ白金(II)、塩化白金、及び酸化白金である。

【0024】好ましい白金触媒は、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、塩化白金酸とsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンの中和錯体のような白金ジニルシロキサン錯体からなる群より選択される。一般に、不飽和反応体によってプロセスに添加される不飽和炭素炭素結合の10億モルに対して少なくとも1モルの白金を提供する触媒濃度が、本発明のプロセスに有用である。白金触媒の好ましい濃度は、不飽和反応体によってプロセスに提供される不飽和炭素炭素結合の $1 \times 10^6$ モルにつき1000モルの白金を提供する濃度である。

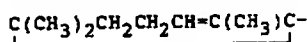
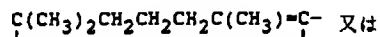
【0025】取り扱いの容易性、及び必要とされる典型的な少量を測定する便宜のため、触媒を溶媒の中に溶かすことができる。適切な溶媒には、例えばベンゼン、トルエン、キシレンのような非極性炭化水素溶媒、アルコール、グリコール、エステルのような極性溶媒がある。本発明のプロセスは、式(2)と(3)で表される不飽和ケトン促進剤の存在中で行われ、ここで $R^2$ は1~12の炭素原子を含むアルキルより選択され、各々の $R^3$ は水素原子、又は1~4の炭素原子を含むアルキルから独立して選択され、 $R^4$ は水素原子、又は1~12の炭素原子を含む非アリール系の1価の炭化水素基から選択され、 $n=0\sim4$ 、 $m=1\sim17$ である。好ましくは $m=3$ である。

【0026】置換基 $R^2$ は、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、及び第3ブチルである。 $R^2$ はメチル又はエチルから選択されることが好ましい。置換基 $R^3$ は水素原子、又は $R^2$ と同様な1~4

の炭素原子を含むアルキルである。また、 $R^3$ は水素原子又はメチルから選択されることが好ましい。置換基 $R^4$ は水素原子、又は1~12の炭素原子を含む任意の非アリール系の1価の炭化水素基である。 $R^4$ は、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第3ブチル、ペンチル、及びヘキシルのようなアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキセニルのようなシクロアルキル、ビニル、アリル、及びペンテニルのようなアルケニル基、又は

【0027】

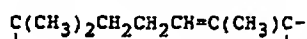
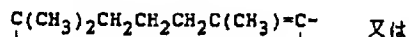
【化7】



【0028】のような置換シクロアルケニルである。好ましくは、 $R^4$ は水素原子、メチル、又は

【0029】

【化8】



【0030】であることができる。不飽和ケトン促進剤は、例えば $\alpha$ -イオン、 $\beta$ -イオン、4-ヘキセン-3-オン、エチルビニル-ケトン、2-シクロヘキセン-1-オン、イソホロン、メシチルオキサイド、5-ヘキセン-2-オンである。好ましい不飽和ケトン促進剤は、 $\alpha$ -イオン、 $\beta$ -イオン、4-ヘキセン-3-オン、エチルビニル-ケトン、2-シクロヘキセン-1-オン、及びイソホロンからなる群より選択される。

【0031】不飽和ケトン促進剤の有効な濃度が添加され、ここで有効な濃度とは、水素化ケイ素と不飽和有機化合物の間の反応の開始を容易にし、反応速度を高める又はプロセス触媒の反応性を低下を抑制する濃度である。一般に促進剤の有効な濃度は不飽和反応体の重量の0.01~20重量%の範囲である。好ましくは、促進剤は不飽和反応体の0.1~10重量%である。

【0032】反応混合物中の白金触媒に対する酸素の溶液濃度が調節される場合、本発明のプロセスの実施の際の酸素の存在は、反応速度や付加選択性のような反応パラメーターを高めることができる。酸素は、反応体の1つの中に酸素をバブリングさせるか、又は反応混合物中に酸素を直接バブリングさせることによって反応混合物中に添加される。また、反応器の蒸気空間の中に酸素を吹き込む、又は反応装置を酸素でバージすることによる液体表面上の酸素の接触を使用することもできる。ここで、後者の方法は、物質移動を配慮すると効果的でないことがある。

【0033】本発明のプロセスに添加する酸素の効果的

な量は、運転条件、反応体、触媒の存在量のような因子に依存する。酸素のプロセスへの導入は、酸素と不活性ガスの混合重量を基準に数ppmから40重量%の範囲の酸素レベルで不活性ガスと混合して導入することが好ましい。より好ましくは、酸素を不活性ガスで0.1~40重量%に希釈する。不活性ガスは例えば窒素又はアルゴンである。典型的に、プロセスに添加されるべき酸素の好ましい量は、反応物と副生物の生成速度を監視することによって定められる。ヒドロシリル化プロセスに酸素を加える方法は米国特許第5359111号に開示されており、本発明に類似のプロセスにおける酸素の使用方法をより詳しく開示している。

【0034】

【発明の実施の形態及び実施例】

#### 例1

各種の不飽和ケトン、白金触媒の存在中でメチルジクロロシランとシクロヘキセンの反応を促進するそれらの性能について評価した。アルゴンパージし、ブランケットを施した容器の中で原料混合物を調製した。この原料\*

表1. メチルジクロロシランとシクロヘキセンの反応における不飽和ケトンの効果

不飽和ケトン	面積	MeC≡SiCl <sub>2</sub>
なし	33.9	(n=7)
2-シクロヘキセン-1-オン	82.5	(n=1)
α-イオノン	79.5	(n=3)
β-イオノン	79.9	(n=3)
4-ヘキセン-3-オン	77.0	(n=3)
イソホロン	85.3	(n=1)
メシチルオキシサイド	70.1	(n=2)
エチルビニルケトン	67.4	(n=3)
トランス-4-フェニル-3-ブテン-2-オン*	32.8	(n=2)
2-メチル-2-シクロペンテン-1-オン*	8.5	(n=2)

\*本発明の範囲外

#### 例2

白金触媒の存在下の、メチルジクロロシランとシクロヘキセンの反応の不飽和ケトンによる促進について酸素の効果の評価した。

【0035】不飽和ケトン促進剤が存在しない中での酸素の効果の評価するための実験を行った。乾燥フラスコを2%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガスでパージし、次いで13Xモレキュラーシーブで処理しておいた0.95モルのシクロヘキセンを充填した。このフラスコに、シクロヘキセンの1モルにつき1.2×10<sup>-4</sup>モルの白金を、塩化白金酸とsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンで調製した錯体として添加した。次いでこの混合物を80℃に

\*混合物は、13Xモレキュラーシーブで処理しておいたシクロヘキセン(cyclohexane)中に4モル%過剰のメチルジクロロシランを含んだ。この原料混合物に、1モルのシクロヘキセンにつき6×10<sup>-5</sup>モルの白金を、塩化白金酸とsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンの反応で調製した錯体で添加した。次いでこの触媒された原料溶液のアリコートを実験用ガラスチューブに移し、次いで表1に挙げた不飽和ケトンを添加した。アリコートは、チューブ中に存在するシクロヘキセンの1重量%の濃度で個々のチューブに添加した。次いでアルゴンパージしながらチューブをヒートシールし、80℃で3時間加熱した。この期間が経過したとき、チューブを冷却し、熱伝導率検出器(GT-TC)を用いてガスクロマトグラフィーで分析した。この分析結果は、括弧に示した数の繰り返しのサンプルについて、GT-TC線跡によるメチル(シクロヘキシル)ジクロロシラン(MeC≡SiCl<sub>2</sub>)の平均面積%として表1に示した。

加熱し、次いでこのフラスコに1.8ml/分速度でメチルジクロロシランを0.91モル添加した。

【0036】174分後にフラスコからサンプルを採取し、GT-TCで分析した。得られたメチル(シクロヘキシル)ジクロロシランの量を、GT-TC線跡による面積%として表2に示した。比較実験として、シクロヘキセンの重量を基準に1重量%の2-シクロヘキセン-1-オンの存在下で同様な第2の実験を行った。酸素と不飽和ケトン促進剤の両方の存在下で得られたメチル(シクロヘキシル)ジクロロシランの量を、GT-TC線跡による面積%として表2に示した。

表2. メチルジクロロシランとシクロヘキセンの反応への酸素と2-シクロヘキセン-1-オンの効果

不飽和ケトン	2% O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	時間 (分)	MeC <sub>7</sub> SiCl <sub>2</sub> 面積%
なし	あり	174	59.6
2-シクロヘキセン-1-オン	あり	130	93.6

## 例3

白金触媒の存在中の、メチルジクロロシランとシクロペンテンの反応を促進する $\alpha$ -イオノンの性能を評価した。シクロヘキセンをシクロペンテンに代え、例1に記載したと同様にして白金触媒された原料混合物を調製した。この混合物を、例1と同様な方法により、シクロペ\*

\*ンテンの重量を基準に1重量%の $\alpha$ -イオノンの存在中で80℃にて3時間加熱して反応させた。 $\alpha$ -イオンを添加しなし比較実験を行った。この結果を、GC-T C線跡によるメチル(シクロペンチル)ジクロロシラン(MeC<sub>7</sub> SiCl<sub>2</sub>)の面積%として表3に示した。

表3. メチルジクロロシランとシクロペンテンの反応への $\alpha$ -イオノンの効果

不飽和ケトン	MeC <sub>7</sub> SiCl <sub>2</sub> の面積%
なし	85.6
$\alpha$ -イオン	85.0

表3のデータからは明らかではないが、前記の反応に促進剤として $\alpha$ -イオンが使用された場合、反応速度はより高いと考えられる。

## 例4

ジクロロシランとシクロペンテンの白金触媒反応についての $\beta$ -イオノンの効果を評価した。この反応は、例1と同様にして、アルゴンパージしたヒートシールチューブの中で行った。シールしたチューブは、ジクロロシラン(H<sub>2</sub> SiCl<sub>2</sub>)とシクロペンテンのモル比が0.096:1の混合物を含んだ。次いで例1に記載した錯

体を、1モルのジクロロシランにつき $1 \times 10^{-4}$ モルの白金量で添加した。次いでこの混合物を、全体積を基準に1体積%の $\beta$ -イオンを含む又は含まない条件で表4に示した温度と時間で試験した。この反応期間の終了時にチューブの内容物を冷却し、GC-T Cで分析した。この結果を表4にGC-T C線跡によるシクロペンチルジクロロシラン(C<sub>7</sub> HSiCl<sub>2</sub>)とシクロペンチルトリクロロシラン(C<sub>7</sub> SiCl<sub>3</sub>)の面積%で表した。

表4. ジクロロシランとシクロペンテンの反応における $\beta$ -イオノンの効果

不飽和ケトン	時間 (分)	温度 (℃)	面積%	
			C <sub>7</sub> HSiCl <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> SiCl <sub>3</sub>
なし	90	120	11.2	0.0
$\beta$ -イオン	30	24	10.4	0.6
$\beta$ -イオン	60	120	11.8	0.6